

(S)

1/2 - (C) Derwent Info. 1994  
AN - 70-68528R [38]  
XA - C70-R68528  
TI - 1,1-chlorofluorethane from vinyl chloride - and anhydrous hf  
DC - A25 E16 A62  
PA - (DIAS ) DIAMOND SHAMROCK CORP  
NP - 2  
NC - 002  
PN - DE1949139 A 000000 DW7038  
FR2019507 A 000000 DW7043  
PR - 68US-763962 680930  
IC - C07C-019/08  
AB - DE1949139 The vinyl chloride and HF are in ratio of 5 (pref. 2)  
-0.5:1 (esp. 1:1) in presence of 1-20% (pref. 2-15%) TiCl<sub>4</sub> at  
10-125 degrees C (pref. 20-100 degrees C) and 1-70 atm. (pref.  
1.76-35 atm). The product may be used as a refrigerant, synthetic  
intermediate for vinyl fluoride or foaming agent for urethane foams.  
MC - A05-G01B A08-B04 E10-H02B

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

REPUBLIC FRANCAISE

DT 1949 139  
BE 739 525

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

3E 739525

77 1949139



2.019.507

Co 70 12/05 - 19/05

(5)

## DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION<sup>(1)</sup>

Date de la mise à la disposition du public

de la demande . . . . . 3 juillet 1970.

(51) Classification internationale . . . . . C 07 c 17/00//C 07 c 19/00.

(21) Numéro d'enregistrement national . . . . . 69 33074.

(22) Date de dépôt . . . . . 29 septembre 1969, à 13 h 47 mn.

(71) Déposant : Société dite : DIAMOND SHAMROCK CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.  
*Brevet 1949 139*  
*77 1949 139*

Mandataire : Cabinet Guerbilsky, 38, avenue Hoche, Paris (8<sup>e</sup>).

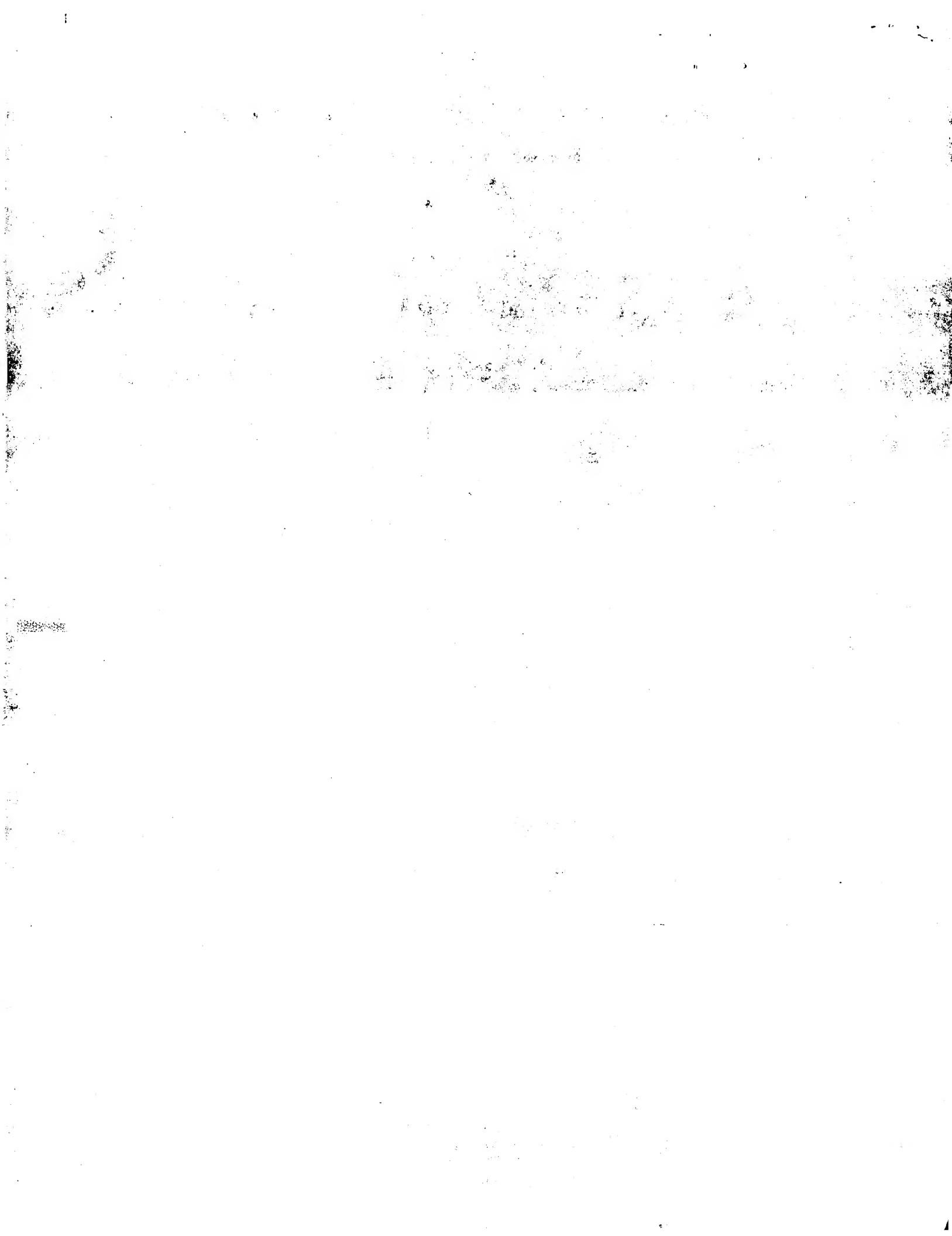
(54) Procédé pour la préparation de 1,1-chlorofluoréthane.

(72) Invention :

(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31) Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 septembre 1968,  
n° 763.962 au nom de Thomas E. Hedge.

Nature du titre principal : Brevet d'invention n° 1.534.403 du 18 août 1967.



La présente addition concerne un procédé amélioré pour la préparation des chlorofluoroalcanes.

L'addition vise notamment la préparation du 1,1-chlorofluoroéthane.

5 Bien qu'on ait déjà décrit la préparation du 1,1-chlorofluoroéthane par réaction de fluorure d'hydrogène avec du chlorure de vinyle, les procédés antérieurs ont une vitesse réactionnelle lente et les rendements obtenus ne sont pas aussi élevés que désirés. Par exemple, le brevet allemand N° 859 887 décrit la préparation de 1,1-chlorofluoroéthane par réaction de fluorure d'hydrogène et de chlorure de vinyle, en l'absence de catalyseur; la durée réactionnelle est longue et les rendements en 1,1-chlorofluoroéthane sont faibles par suite de la formation d'une quantité considérable d'huiles qui sont des sous-produits inutilisables. Le brevet américain N° 2 495 407 décrit l'utilisation de tétrachlorure d'étain comme catalyseur, mais la durée réactionnelle est encore longue, les rendements relativement faibles et la température doit être étroitement contrôlée.

20 Le procédé de l'invention permet de produire rapidement le 1,1-chlorofluoroéthane avec un bon rendement. Pour cela, on fait réagir du fluorure d'hydrogène anhydre et du chlorure de vinyle en phase liquide, en présence de tétrachlorure de titane comme catalyseur. On peut effectuer la réaction à des températures de 10° à 125°C, environ, avantageusement de 20° à 100°C environ, sous une pression allant de la pression atmosphérique normale à environ 70,3 kg/cm<sup>2</sup> et avantageusement comprise entre environ 1,75 et 35,15 kg/cm<sup>2</sup>. La réaction du chlorure de vinyle et du fluorure d'hydrogène étant exothermique, il n'est pas nécessaire de chauffer le mélange réactionnel pour initier et maintenir la réaction. 25 Cette réaction est totale si on opère sous la pression de vapeur du mélange réactionnel. En conséquence, une fois les réactifs mélangés en présence de tétrachlorure de titane catalyseur, la réaction procède d'elle-même jusqu'à son point final. La durée de réaction est généralement de quelques minutes à quelques heures et 30 la réaction est pratiquement totale après environ 3 minutes à 1 h. Cette réaction très rapide peut permettre d'opérer en continu ce qui présente un intérêt commercial à cause de l'économie réalisée.

Il est avantageux que le tétrachlorure de titane catalyseur soit anhydre. Sa concentration dans le mélange réactionnel peut 35 être égale à environ 1 à 10%, avantageusement environ 2 à 5%, sa-

sée sur le poids de chlorure de vinyle et de fluorure d'hydrogène anhydre. On peut ajouter le catalyseur au mélange réactionnel après avoir soigneusement mélangé les réactifs dans le réacteur, ou on peut dissoudre le tétrachlorure de titane anhydre dans le fluorure d'hydrogène anhydre puis le mélanger au chlorure de vinyle ou au fluorure d'hydrogène sous agitation continue, le chlorure de vinyle et le tétrachlorure de titane pouvant être ajoutés séparément au réacteur et mélangés dans la zone de réaction. Le premier procédé réactionnel où l'on mélange les réactifs et ajoute ensuite le catalyseur, est particulièrement avantageux à cause de la rapidité de la réaction, du rendement excellent en chlorofluoroéthane et du pourcentage de conversion élevé du chlorure de vinyle. Il est en outre particulièrement adapté à une mise en œuvre en continu.

Le rapport molaire du chlorure de vinyle et du fluorure d'hydrogène anhydre dans le mélange réactionnel peut être compris entre environ 5/1 et environ 0,5/1, avantageusement environ 2/1 et 0,5/1, un rapport particulièrement avantageux étant d'environ 1/1. On peut enlever du mélange réactionnel tout excès de fluorure d'hydrogène, par distillation ou lavage du mélange réactionnel avec une solution caustique aqueuse, suivi d'une distillation du résidu donnant le 1,1-chlorofluoroéthane. On peut filtrer le catalyseur et le réutiliser, à condition d'opérer à l'état anhydre. On peut effectuer ce procédé soit en continu soit par étapes successives.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre d'un exemple non limitatif de mode de réalisation suivant l'invention.

EXEMPLE : - On charge une autoclave en acier inoxydable avec du chlorure de vinyle et du fluorure d'hydrogène anhydre, dans un rapport molaire de 1/1 à 0°C. On agite vigoureusement ce mélange pendant plusieurs minutes, puis on ajoute 3 %, en poids, de tétrachlorure de titane, basé sur le poids de mélange chlorure de vinyle-fluorure d'hydrogène. Après une courte période d'induction, une rapide réaction exothermique se développe. Cette réaction est pratiquement totale après environ 5 minutes, durée au bout de laquelle la température est d'environ 95°C et la pression d'environ 21kg/cm<sup>2</sup>. L'analyse d'un échantillon du produit réactionnel donne les résultats suivants:

	Composant	Pourcentage pondéral
40	1,1-chlorofluoroéthane	79,0
	Chlorure de vinyle	8,8

Fluorure d'hydrogène	5,5
Huiles	3,3
1,1-difluoroéthane	1,1
1,1-dichloroéthane	1,4

5 Ceci représente un pourcentage de conversion du chlorure de vinyle en 1,1-chlorofluoroéthane de 80 % et un rendement basé sur le chlorure de vinyle de 90,5 %. La distillation du mélange réactionnel brut lavé avec une solution aqueuse caustique enlève le fluorure d'hydrogène et donne un produit brut contenant 90 à 95% de 1,1-chlorofluoroéthane. Une distillation fractionnée de ce produit condensé donne du 1,1-chlorofluoroéthane pur à plus de 99%.

10 Le rendement réactionnel élevé et la courte durée de la réaction sont très avantageux. Ces résultats sont inattendus lorsqu'on ajoute du tétrachlorure de titane catalyseur au mélange réactif.

15 Les procédés de l'art antérieur consistent à faire réagir du chlorure de vinyle, du fluorure d'hydrogène anhydre et du chlorure stannique pendant environ 2 heures 1/2. Le pourcentage de conversion du chlorure de vinyle est de 51,6 % et le rendement en 1,1-chloro-fluoroéthane de 78,52% par rapport au chlorure de vinyle.

20 Le chlorofluoroéthane présente un grand nombre d'applications et on peut l'utiliser comme réfrigérant, propulseur, produit intermédiaire dans la préparation du fluorure de vinyle monomère et agent gonflant pour la formation de mousse uréthanes.

25 Bien entendu, l'addition n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit ; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans qu'on s'écarte pour cela du cadre de l'invention.

- REVENDICATIONS -

- 1.- Procédé de préparation du 1,1-chlorofluoroéthane qui consiste à mélanger du fluorure d'hydrogène anhydre et du chlorure de vinyle en phase liquide dans un rapport molaire de chlorure de vinyle au fluorure d'hydrogène de 5/l à 0,5/l, à ajouter 1 à 20% en 5 poids, de tétrachlorure de titane catalyseur au mélange obtenu à une température de 10 à 125°C environ, et sous une pression comprise entre la pression atmosphérique et environ 70,3 kg/cm<sup>2</sup>, et à recueillir le 1,1-chlorofluoroéthane formé .
- 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on 10 opère dans des conditions autogènes.
- 3.- Procédé suivant la revendication 1, dans lequel la concentration pondérale de tétrachlorure de titane est de 2 à 15% du mélange de fluorure d'hydrogène et de chlorure de vinyle.
- 4.- Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire du chlorure de vinyle au fluorure d'hydrogène est compris entre 2/l et 0,5/l. 15
- 5.- Procédé suivant la revendication 4 dans lequel le rapport molaire du chlorure de vinyle au fluorure d'hydrogène est de 1/l.
- 6.- Procédé suivant les revendications 3 et 4, dans lequel la 20 température est de 20° à 100°C et la pression de 1,75 à 35,15kg/cm<sup>2</sup> environ.
- 7.- Procédé suivant la revendication 6 dans lequel la réaction a lieu dans des conditions autogènes.
- 8.- 1,1-chlorofluoroéthane obtenu par le procédé suivant l'une 25 des revendications 1 à 7.
- 9.- Utilisation du 1,1-chlorofluoroéthane notamment comme réfrigérant, agent propulseur, agent gonflant.